

# 福岡工業大学 機関リポジトリ

## FITREPO

Title	マイクロ波によるカニ殻活性炭の作製と電気二重層キャパシタ用電極材料への応用
Author(s)	大石 竜生,田島 大輔
Citation	福岡工業大学総合研究機構研究所所報 第2巻 P13-P17
Issue Date	2020-2
URI	<a href="http://hdl.handle.net/11478/1503">http://hdl.handle.net/11478/1503</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	Publisher

Fukuoka Institute of Technology

# マイクロ波によるカニ殻活性炭の作製と 電気二重層キャパシタ用電極材料への応用

大石 竜生 (大学院工学研究科電気工学専攻)

田島 大輔 (工学部電気工学科)

## Preparation of Crab Shell Activated Carbon Using Microwave Heating and the Application to Supercapacitors

Ryusei OISHI (Electrical Engineering, Graduate School of Engineering)

Daisuke TASHIMA (Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering)

### Abstract

In this study, supercapacitor electrodes were synthesized from crab shells, which account for about 30,000 tons of the seafood caught every year in Japan. Although many studies have reported using an electric furnace, in this research, the crab shell materials were carbonized and activated in a microwave oven. The aim of this research was to investigate the performance of a supercapacitor when the crab shell materials are carbonized and activated with microwaves. Electrodes were prepared from the obtained activated carbon, and these capacitances were measured by the cyclic voltammetry method and the internal resistances were measured by the alternating current impedance method. The results of this study indicate that capacitance increased in proportion to time and wattage of microwave oven.

**Keywords** : Supercapacitor, Crab shell, Microwave

### 1. はじめに

近年、リチウムイオン電池の代替として電気二重層キャパシタ (EDLC: Electric double-layer capacitor) が注目を集めている<sup>(1)</sup>。EDLC の電極材料には活性炭が使われている。主な原料は、ヤシ殻であり、多くを輸入している<sup>(2)</sup>。本研究は、毎年日本で約 3 万トンの水揚げ量がある蟹の殻から EDLC の電極材料を作る。本研究では、家庭用電子レンジのマイクロ波を使って炭化賦活を行った。また、蟹殻はタラバガニの足を利用した (図 1 参照)。作製した電極の静電容量と抵抗を、CV 法と交流インピーダンス法を用いて評価した。

### 2. 実験方法

#### 〈2・1〉 活性炭の作製

##### 〈2・1・1〉 前処理

EDLC の電極材料の作製にあたり、福岡県のクラレイ株式会社から廃棄されているカニ殻を利用した。初めに、るつぼで炭化処理を行うためにミキサー (PLJ-700, 共栄株式

会社) を 5 min 使用して粉碎を行った。



図 1 蟹殻

Fig. 1. Crab shell

##### 〈2・1・2〉 炭化処理

粉碎した蟹殻を電子レンジとマイクロ波を吸収する電子レンジるつぼを用いて、炭化処理を施した。600 mL/min の窒素ガス気流中に出力 500 W, 10 min で 850 °C にして炭化した。電子レンジ A (National, NE-NS40) では窒素流入を行わず、電子レンジ B (Panasonic, NE-EH225-W) では窒素流入条件下で炭化した。

〈2・1・3〉粉砕処理

蟹殻炭化物と直径 6 mm の鉄球 400 個をボトルに入れ、粉砕機でボトルを 4 時間回転させ粉砕を行った。

〈2・1・4〉賦活処理

粉砕した蟹殻活性炭に賦活処理を施した。CO<sub>2</sub> や水蒸気を利用したガス賦活と水酸化カリウム (KOH) などを利用したアルカリ賦活がある<sup>(3)</sup>。本研究では、水を使った水蒸気賦活を行う。水と炭化物がマイクロ波吸収して発熱する原理を利用して賦活を行った (図 1 参照)<sup>(4)(5)</sup>。電子レンジ A の窒素流入を行わず作製した蟹殻炭化物では、賦活の際にも窒素流入を行わず賦活処理を行った。炭化物と水の割合は、1:3 に固定した。出力を 300 W, 500 W の 2 種類に設定し、賦活時間を 10 min, 15 min, 20 min の 3 種類に固定した。また 500 W, 10 min で KOH を用いて賦活をした際に水で賦活した物との比較を行った。電子レンジ B では、窒素流入条件下で賦活を行った (図 2 参照)。出力を 500 W, 700 W に固定し、500 W のサンプルでは、賦活時間固定で水の割合を 1:3:1:100 に変化させ、700 W のサンプルでは水の割合を固定し賦活時間を変化させて性能比較を行った。

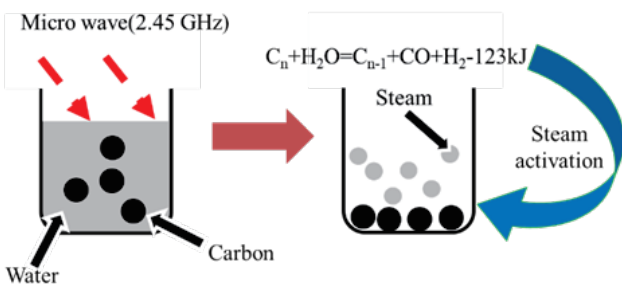


図 2 マイクロ波水賦活の原理  
Fig. 2. The principle of microwave water activation.

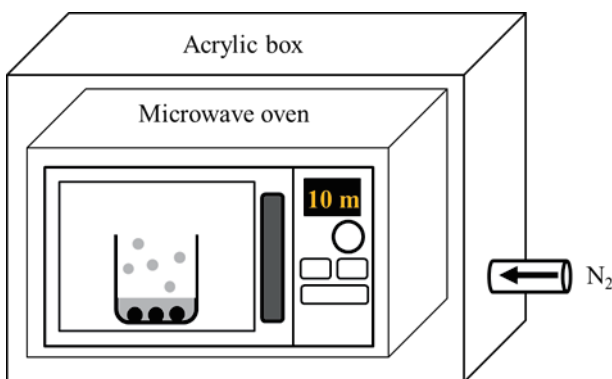


図 3 電子レンジ B での実験図  
Fig. 3. The experimental setup for the microwave oven.

〈2・1・5〉蟹殻炭化物の元素分析

エネルギー分散型 X 線分光器 (EDS: Energy dispersive

X-ray spectrometry) を使用した。先行研究によると塩酸で前処理をするが、どのような元素が含まれているかを測定するために、塩酸処理を行わずに測定した<sup>(6)</sup>。

〈2・1・6〉分極性電極の作製

作製した活性炭を用いて分極性電極を作製した。分極性電極は、活性炭、導電助剤、バインダーで構成されており、導電助剤としてケッチェンブラック (KB:Ketjenblack)、バインダーには PTFE(Polytetrafluoroetylen) を本研究では使用した。活性炭と KB と PTFE を 8:1:1 の割合で混ぜ合わせた。更に、混ぜ合わせたものを直径 10 mm, 重量 17.5 mg に整え、直径 10 mm の円筒状の穴が開いた鋳型に入れ、熱プレス機を用い、圧力 10 MPa, 温度 130 °C の条件で、ニッケルメッシュに圧着させ、分極性電極を作製した。

〈2・2〉分極性電極の性能測定

〈2・2・1〉CV 法

サイクリックボルタンメトリー (CV:Cyclic Voltammmetry)法を用いて静電容量の評価を行った。対極に白金を、作用電極に Ag/AgCl を、電解液には水酸化カリウム(0.5 mol/l)を用いた。測定条件は、設定電位を 0~1 V, 掃引速度 10 mV/s, サイクル数は 10 回とした。測定装置には、電気化学測定システム(北斗電工製, HZ-5000)を用いた。得られたサイクリックボルタモグラムより、(1)式を用いて静電容量を計算した。

$$C(F/g) = \frac{1}{m\Delta E} \int_{t_1}^{t_2} i(t) dt \dots \dots \dots (1)$$

ここで、C, m, ΔE は、それぞれ静電容量(F/g), 分極性電極材料の質量(g), 設定電圧(V)に表している。また t<sub>1</sub> と t<sub>2</sub> は、それぞれ CV 法の 1 サイクルの開始時間と終了時間を表している<sup>(7)</sup>。

〈2・2・2〉交流インピーダンス法

交流インピーダンス法を用いて、電極と電解液の抵抗を測定した。測定条件は、電解液に水酸化カリウム(0.5 mol/l)を使用し、開始周波数 20 kHz, 終了周波数 10 mHz, AC 振幅 10 mV とした。溶液抵抗 R<sub>sol</sub>, 電荷移動抵抗 R<sub>c</sub> とした。測定装置には、インピーダンス測定システム (FRA 5020, 北斗電工株式会社) を使用した。

3. 実験結果

〈3・1〉元素分析の結果

表 1 に蟹殻炭化物の分析結果, 図 4. に分析した際の蟹殻炭化物の電子線像を示す。

蟹殻炭化物の分析結果

Table.1 Results of elemental analysis

Elemental	Mass (%)
C	56.4
O	28.6
Na	0.900
Mg	0.660
P	1.31
S	0.190
Cl	1.01
K	0.320
Ca	10.3
Ti	0.040
Cu	0.260
トータル	100

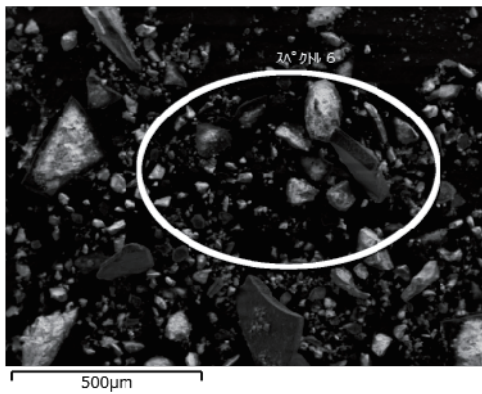


図 4 蟹殻炭化物の電子像  
Fig. 4. Electron beam image.

〈3・2〉分極性電極の評価

窒素流入を行わずに作製した活性炭を用いている分極性電極に関しては、抵抗は測定せず静電容量のみ測定した。水賦活が出来ていることを確認することが目的であった為である。

〈3・2・1〉静電容量の測定結果

窒素流入を行わずに作製した活性炭を使用した分極性電極の静電容量と各賦活条件、窒素流入条件下で作製した活性炭を使用した分極性電極の静電容量と各賦活条件を、それぞれ表 2.1、表 2.2 に示す。

表 2.1 各賦活条件と静電容量 (窒素ガスなし)

Table 2.1.Activation conditions and Result of capacitances (without nitrogen gas)

Sample name	Output (W)	Time (min)	Weight (Carbide : Water)	Capacitance (F/g)
300T10	300	10	1 : 3	36.3
300T15	300	15	1 : 3	38.0
300T20	300	20	1 : 3	39.3
500T10	500	10	1 : 3	43.2
500T15	500	15	1 : 3	44.4
500T20	500	20	1 : 3	43.0

表 2.2 各賦活条件と静電容量 (窒素ガスなし)

Table 2.2.Activation conditions and Result of capacitances (with nitrogen gas)

Sample name	Output (W)	Time (min)	Weight (Carbide : Water)	Capacitance (F/g)
500W3	500	15	1 : 3	44.6
500W10	500	15	1 : 10	50.3
500W20	500	15	1 : 20	54.9
500W25	500	15	1 : 25	76.5
500W30	500	15	1 : 30	74.6
500W40	500	15	1 : 40	76.9
500W50	500	15	1 : 50	51.4
500W100	500	15	1 : 100	54.0
700T3	700	3	1 : 3	49.5
700T6	700	6	1 : 3	65.8

各サイクリックボルタモグラムを図 5.1-5.4 に示す。

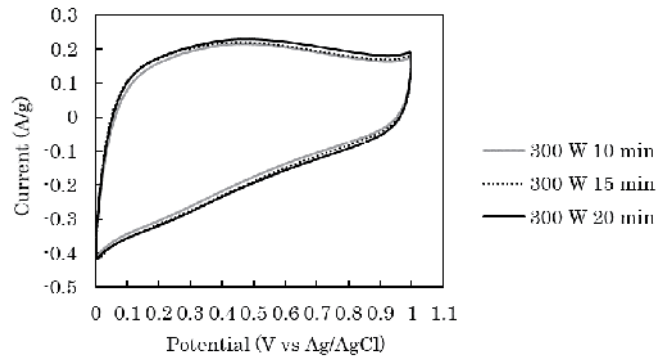


図 5.1 300T10, T15, T20 のサイクリックボルタモグラム

Fig. 5.1 Cyclic voltammogram(300T10, T15, T20).

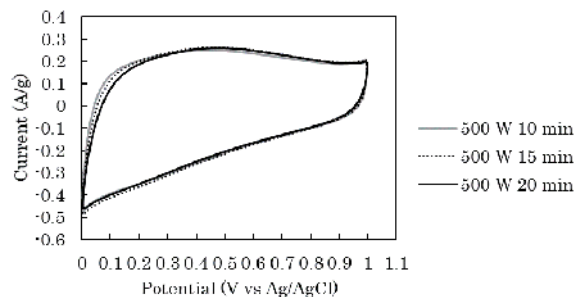


図 5.2 500T10, T15, T20 のサイクリックボルタモグラム

Fig. 5.2. Cyclic voltammogram(300T10, T15, T20).

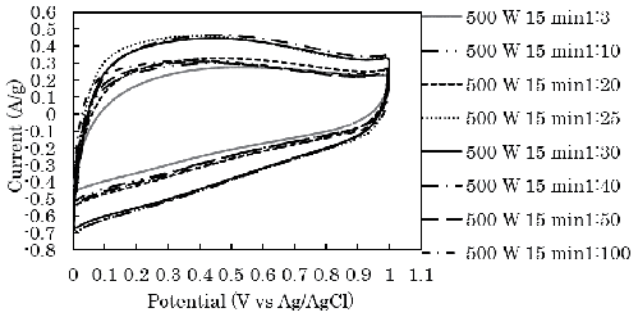


図 5.3 500W3-W100 のサイクリックボルタモグラム  
Fig. 5.3. Cyclic voltammogram(500W3-W100).

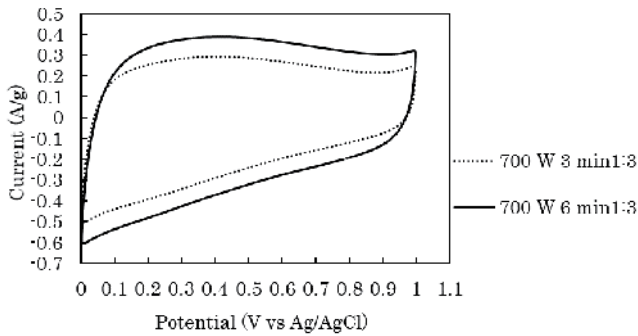


図 5.4 500W3-W100 のサイクリックボルタモグラム  
Fig. 5.3. Cyclic voltammogram(700T3-T6).

〈3・2・2〉 内部抵抗の測定結果

交流インピーダンス法より抵抗を求めた。表 3 に各サンプルの溶解液抵抗  $R_{sol}$  と電荷移動抵抗  $R_{ct}$  を示す。

表 3 溶解液抵抗  $R_{sol}$  と電荷移動抵抗  $R_{ct}$

Table 3. Solution resistances and charge transfer resistances.

Sample name	Solution resistances $R_{sol}$ ( $\Omega$ )	Charge transfer resistances $R_{ct}$ ( $\Omega$ )
500W3	0.500	3.60
500W10	0.600	2.30
500W20	1.10	2.80
500W25	0.400	1.80
500W30	0.700	2.50
500W40	0.650	2.50
500W50	0.600	2.10
500W100	0.480	1.80
700T3	0.800	2.10
700T6	0.950	1.90

〈3・3〉 考察

〈3・3・1〉 蟹殻炭化物の元素分析

蟹殻は、カルシウムが多く含まれていることが分かった。カルシウムが蟹殻の構成に関係しているためだと考えられる。また、蟹にはナトリウムや塩素が活性炭に含まれていた。これは海産物の特徴だと考えられる。これらの物質が

内部抵抗に影響を及ぼしている可能性がある。

〈3・3・2〉 静電容量の評価

表 2.1, 表 2.2 よりマイクロ波を用いた水賦活は、ワット数と時間に比例して静電容量が増加する事が分かった。水と炭化物はマイクロ波を吸収して発熱し、マイクロ波が照射されている時間だけ昇温し続ける。また、水賦活は吸熱反応のため、温度が高いほど賦活が進行する。そのため、ワット数と時間に比例して静電容量が大きくなったと考えられる。また、炭化物と水の割合が適量でないと水賦活が進行しないことが分かった。原因としては、水が少ない場合は水賦活が進行するための水が足りず、逆に水が多い場合は水が多すぎるため昇温速度が落ち、水賦活が進行する温度まで達しなかった事が考えられる。

〈3・3・3〉 内部抵抗の評価

表 3 より分極性抵抗は、約 1.8-3.6  $\Omega$  だと推測できる。1.8  $\Omega$  の誤差があるが、活性炭, KB, PTFE を手作業で混ぜて分極性電極を作製するため、KB, PTFE の混ざり方に偏りが出来たため抵抗に誤差が生じたと考えられる。

4. まとめ

〈4・1〉 まとめ

本研究では、マイクロ波で蟹殻を炭化、水を用いて賦活を行い、分極性電極を作製し静電容量を測定した。その結果、マイクロ波で水賦活を行うとワット数と時間に比例して静電容量が増える事が分かった。また、水賦活を行う際の水の量には適量があり 500 W, 15 min, 炭化物と水の割合を 1 : 40 で賦活した場合が水賦活の中で最も大きな静電容量である、76.9 F/g を示した。水が少ない場合は、水賦活が進行するための水の量が足りないこと、水が多い場合は昇温速度が落ちて水賦活が進行する温度に達しなかった事が考えられる。また、蟹殻活性炭の内部抵抗は 1.8-3.6  $\Omega$  であった。カルシウムを除去することで、より抵抗を低くする事ができる可能性があると考えられる。

今後は 700 W より大きな出力と多くの時間でマイクロ波賦活を行う。また、水以外のリン酸や水酸化カリウムなどの薬品を用いて賦活処理を行い静電容量が向上するかを調査する。

〈4・2〉 謝辞

本研究を行うにあたって、多大なるご協力と研究材料をご提供して頂いたクラレイ株式会社の関係者の皆様にご心より感謝いたします。本研究は福岡工業大学総合研究機構の研究支援制度により実施したものである。

(令和元年 10 月 18 日 受付)

## 文 献

- (1) 直井 勝彦, 西野 敦, 森本 剛:「電気化学キャパシタ」, 2001, pp.11-13.
- (2) 小木 武彦:「キャパシタ便覧」, 2009, pp.223-224.
- (3) 安部 郁夫:「活性炭の製造方法」, 炭素, No.255, 2006, pp.373-381.
- (4) 霜田 光一:「電子レンジで水が加熱される機構の分子論」, 物理教育, 第54巻, 第4号, 2006, pp.303-305.
- (5) 勝木 宏昭:「電気化学的プロセスによる有害物除去システムの開発」, 佐賀県産技術センター, 研究報告書, 2005, pp.1-3.
- (6) Min Fu, Wei Chen, Xixi Zhu, Boachan Yang, Qingyun: “Crab shell derived multi-hierarchical carbon materials as a typical recycling of waste for high performance supercapacitors”, carbon, Carbon, Vol.141, 2019, pp.748-757.
- (7) T. Eguchi, R. Madhu, D. Tashima, M. Fukuma, S. Kumagai: “Characteristics of an electric double-layer capacitor using an activated carbon electrode synthesized from organic waste”, The International Conference on Electrical Engineering 2018(Seoul, Korea), 2018, No.G3-1527.